

COMPOSITE FLAME RETARDANT

W 1976 - 02 (9)

Patent number: JP2001247870
Publication date: 2001-09-14
Inventor: NISHIHARA HAJIME
Applicant: ASAHI CHEMICAL CORP
Classification:
- international: C08K3/00; C08K5/5399; C08L69/00; C08L83/02;
C08L83/04; C08L101/00; C09K21/02; C09K21/06;
C09K21/12; C08K3/00; C08K5/00; C08L69/00;
C08L83/00; C08L101/00; C09K21/00; (IPC1-7):
C09K21/02; C08K3/00; C08K5/5399; C08L69/00;
C08L83/02; C08L83/04; C08L101/00; C09K21/06;
C09K21/12
- european:
Application number: JP20000062867 20000308
Priority number(s): JP20000062867 20000308

Report a data error here

Abstract of JP2001247870

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composite flame retardant which may impart an excellent flame retardance, flow property, mechanical properties and melt extrusion stability (quality stability), and a composition containing the same. **SOLUTION:** This composite flame retardant comprises (A) a compound containing a metal element selected from the groups 1A, 2A, 2B, 3B, 3A, 4A, 4B other than carbon, 5A, 6A, 7A, 8 and 1B of the periodic table and (B) an aromatic group-containing phosphazene compound. Especially, the component (A) is a polyorganosiloxane and/or an inorganic compound, and the component (B) is a phenoxyphosphazene. The above composition contains this flame retardant.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(書誌+要約+請求の範囲)

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開2001-247870(P2001-247870A)
(43)【公開日】平成13年9月14日(2001. 9. 14)
(54)【発明の名称】複合難燃剤
(51)【国際特許分類第7版】

C09K 21/02
C08K 3/00
5/5399
C08L 69/00
83/02
83/04
101/00
C09K 21/06
21/12

【FI】

C09K 21/02
C08K 3/00
5/5399
C08L 69/00
83/02
83/04
101/00
C09K 21/06
21/12

【審査請求】未請求

【請求項の数】5

【出願形態】OL

【全頁数】12

(21)【出願番号】特願2000-62867(P2000-62867)

(22)【出願日】平成12年3月8日(2000. 3. 8)

(71)【出願人】

【識別番号】000000033

【氏名又は名称】旭化成株式会社

【住所又は居所】大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)【発明者】

【氏名】西原 一

【住所又は居所】神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

(74)【代理人】

【識別番号】100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】鳴井 義夫 (外3名)

【テーマコード(参考)】

4H028
4J002

【Fターム(参考)】

4H028 AA10 AA23 AA38 AA42 AA48 AA49 AB04 BA06
4J002 AC032 AC062 AC082 AC092 AC112 BB052 BB152 BB172 BD032 BG042 BG052 BN142 BP012 CF002 CG012 CH0

(57)【要約】

【課題】卓越した難燃性、流動性、機械的特性、及び溶融押出安定性(品質安定性)の付与を可能にした複合難燃剤及びその剤を含有する組成物の提供。

【解決手段】(A)周期律表1A、2A、2B、3B、3A、4A、炭素以外の4B、5A、6A、7A、8、1B族から選ばれた金属元素を含有した化合物と、(B)芳香族基含有フォスファゼン化合物とからなる複合難燃剤、とりわけ(A)がポリオルガノシロキサン及び／または無機化合物であり、(B)がフェノキシフォスファゼンである複合難燃剤、及びその剤を含有する組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)周期律表1A、2A、2B、3B、3A、4A、炭素以外の4B、5A、6A、7A、8、1B族から選ばれた金属元素を含有した化合物と、(B)芳香族基含有フォスファゼン化合物とからなる複合難燃剤。

【請求項2】(A)がポリオルガノシロキサン及び／または無機化合物である請求項1記載の複合難燃剤。

【請求項3】(B)がフェノキシフォスファゼンである請求項1または2記載の複合難燃剤。

【請求項4】重合体と、請求項1～3記載のいずれかの難燃剤とからなる難燃重合体組成物。

【請求項5】重合体が芳香族ポリカーボネートまたは芳香族ポリカーボネートを主体とした樹脂である請求項4記載の難燃樹脂組成物。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は複合難燃剤に関するものである。更に詳しくは卓越した難燃性、機械的特性、及び溶融押出安定性(品質安定性)の付与を可能にした難燃剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート等の重合体は、軽量で、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されているが、樹脂の易燃性のためにその用途が制限されている。重合体の難燃化の方法としては、ハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤を樹脂に添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、近年火災に対する安全性の要求がとみにクローズアップされ、更に高度な難燃化技術の開発と共に、環境上の問題や機械的性質の低下のない技術開発が強く望まれている。

【0003】一方、有機ケイ素化合物として、ジメチルシリコーンを含有する難燃性樹脂組成物が開示されている(特公昭63-10184、特開昭64-4656号公報、米国特許第4497925、4387176号明細書、特開平2-133464号公報)。上記公報に開示されたシリコーンは、樹脂との相溶性が低く樹脂と相分離するために、難燃性、機械的特性が充分ではなく、また揮発性のために実用的使用に耐えることができない。

【0004】また分岐または架橋メチルフェニルシリコーンを含有する難燃性樹脂組成物(特開平10-139964号、特開平11-140294号、特開平11-217494号、特開平11-222559号、特許第2719486号、特許第2746519号公報)が開示されている。上記シリコーン樹脂はフェニル基を含有しているために、樹脂との相溶性が向上するものの、十分でなく、更に樹脂との分散性の向上が求められている。

【0005】そして、芳香族ポリカーボネート/グラフト共重合体/フォスファゼンからなる樹脂組成物(EPO728811A2)、ゴム強化スチレン系樹脂/ポリフェニレンエーテル/フォスファゼン誘導体からなる難燃性樹脂組成物(特開平9-71708号公報)が開示されている。しかしながら、上記公報に開示された樹脂組成物は難燃性は優れているものの、衝撃強度等の機械的物性が著しく低下し、実用的使用が妨げられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち卓越した難燃性、機械的特性、及び溶融押出安定性(品質安定性)の付与可能な難燃剤を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは重合体の難燃化のための難燃剤を鋭意検討した結果、驚くべきことに特定の金属含有化合物と特定のフォスファゼンとからなる難燃剤が、重合体、とりわけポリカーボネートの難燃性を飛躍的に向上させることを見出し、本発明を完成した。

【0008】即ち本発明は、(A)周期律表1A、2A、2B、3B、3A、4A、炭素以外の4B、5A、6A、7A、8、1B族から選ばれた金属元素を含有した化合物と、(B)芳香族基含有フォスファゼン化合物とからなる複合難燃剤、とりわけ(A)がポリオルガノシロキサン及び/または無機化合物であり、(B)がフェノキシフォスファゼンである複合難燃剤、及びその剤を含有する組成物を提供するものである。

【0009】以下、本発明を詳しく説明する。本発明は、(A)特定の金属含有化合物と(B)芳香族基含有フォスファゼンからなる複合難燃剤に関するものであり、この難燃剤を(C)重合体に配合することにより卓越した難燃性、機械的特性、及び溶融押出安定性(品質安定性)を付与することができる。ここで、(A)は特定の金属原子を有することが重要である。特定の金属含有化合物と特定のフォスファゼン化合物との存在により、燃焼時に被膜を形成し難燃性が向上する。そして、特に芳香族基を含有する金属含有化合物の場合は難燃性が更に向上する。

【0010】(B)は芳香族基を有することが必須である。フォスファゼンは無機ポリマーであるために、有機系重合体との相溶性に欠けるが、芳香族基を有することにより、特に芳香族系重合体との相溶性が高まり、衝撃強度等の機械的強度が向上することを見出し、本発明を完成した。本発明における(A)は、周期律表1A、2A、2B、3B、3A、4A、炭素以外の4B、5A、6A、7A、8、1B族から選ばれた金属元素を含有した化合物であり、中でも特にポリオルガノシロキサン、水和金属化合物等の無機化合物、または有機金属塩系化合物が好ましい。

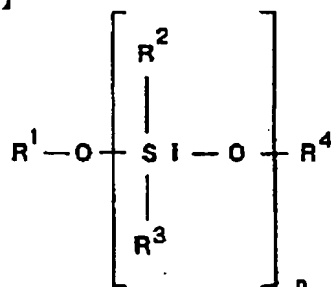
【0011】上記ポリオルガノシロキサンは、シリコーンまたは有機シリケート等で代表されるポリオルガノシロキサンである。シリコーンは、性状からオイル、樹脂、ゴムに分類される。オイルは直鎖状のシリコーンであり、樹脂は単官能の $R_3SiO_{0.5}$ で表されるM単位、二官能の R_2SiO で表されるD単位、三官能の $RSiO_{1.5}$ で表されるT単位、四官能の SiO_2 で表されるQ単位、アルコキシまたはアリーロキシを含有した $R(RO)SiO_{2.0}$ (X単位)、 $(RO)_2SiO_{3.0}$ (Y単位)の構造単位を組み合わせることができる、分岐構造を含有した直鎖状シリコーンまたは三次元網状構造を有するシリコーン樹脂であり、ゴムは高分子量タイプのゴム状直鎖状のシリコーンの加硫体等である。その他のシリコーンとしては、エポキシ、アミノ、メルカプト、メタクリル基等で変性した変性シリコーン、またはポリカーボネート(PC)-シリコーン共重合体、アクリルゴム-シリコーン複合体等がある。

【0012】本発明において、好ましいポリオルガノシロキサンの一つの直鎖状のシリコーンは、次の化1で示される単位を含有し、中でもJIS-K2410規定の25℃における動粘度が10センチストークス以上であることが好ましく、より好ましくは100センチストークス以上、更に好ましくは1000センチストークス以上である。

【0013】

【化1】

化1



【0014】ここで、 $R^1 \sim R^4$ は、芳香族基とアルキル基を含有する炭素数1~20の炭化水素であり、同一でも異なってもよく、好ましくはフェニル基を10~90モル%含有し、更に好ましくは40~90モル%、最も好ましくは50~90モル%含有する。また R^1 と R^4 とは環形成してもよい。そして、nは数平均で表され、1以上であり、好ましくは10以上更に好ましくは100以上である。

【0015】本発明において、もう一つの好ましいポリオルガノシロキサンは、分岐構造を含有した直鎖状シリコーン(分岐シリコーン)または三次元網状構造を有するシリコーン樹脂(架橋シリコーン樹脂)である。このようなシリコーンは、 $\text{RSiO}_{1.5}$ (T単位)及び/または $\text{RSiO}_{1.0}$ (D単位)からなり、必要に応じて、 $\text{R}_3\text{SiO}_{0.5}$ (M単位)、 $\text{SiO}_{2.0}$ (Q単位)、 $\text{R}(\text{RO})\text{SiO}_{2.0}$ (X単位)、 $(\text{RO})_2\text{SiO}_{3.0}$ (Y単位)を含有しても良い。

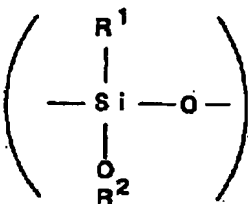
【0016】ここで、Rは炭素数1~20の炭化水素であり、メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基が好ましく、特にメチル基とフェニル基を含有するものが好ましい。フェニル基が10重量%以上含有する場合には、耐水性、熱安定性、芳香族系樹脂との相溶性が向上する。本発明における分岐シリコーンまたは架橋シリコーン樹脂は、GPC法のポリスチレン換算の重量平均分子量が100~1000000が好ましく、更に好ましくは1000~10000であり、例えばオルガノハロシラン等のシラン化合物の加水分解により製造され、特開平10-139964号公報等に製造法が開示されている。

【0017】本発明において、更にもう一つの好ましいポリオルガノシロキサンは、 $-\text{OR}$ (Rは炭素数1~20の炭化水素である)で示される置換基を含有する有機シリケートであり、例えばオルソケイ酸エステル及び、その加水分解縮合物、またはオルガノアルコキシポリシロキサン、オルガノアリーロキシポリシロキサン等の有機シリケート、または例えば、主鎖($\text{Si}-\text{O}$)に対して、側鎖 $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ を必須成分として、必要に応じて $\text{Si}-\text{R}'$ (R、R'は炭化水素基)を有するポリシロキサンにおいて、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 等で表される分岐または架橋構造を含む有機シリケート、あるいは例えば次の化2~4で示される単位を少なくとも1種以上含有する、オルガノアルコキシポリシロキサン単位、またはオルガノアリーロキシポリシロキサン単位を含む。

【0018】

【化2】

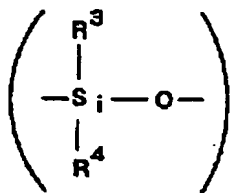
化2



【0019】

【化3】

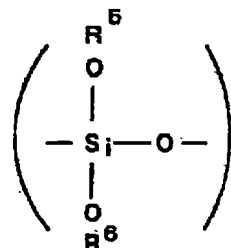
化3



【0020】

【化4】

化4



【0021】(但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は炭素数1~20の炭化水素である。)ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は炭素数1~20の炭化水素であり、メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基が好ましく、特にメチル基とフェニル基を含有するものが好ましい。フェニル基が10重量%以上含有する場合には、耐水性、熱安定性、芳香族系樹脂との相溶性が向上する。

【0022】本発明において、前記(A)としての無機化合物として、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の金属酸化物、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ、アンチモン等の金属粉、そしてホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、酸化珪素等が挙げられる。これらは、1種でも2種以上を併用してもよい。この中で特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが難燃効果が良く、経済的にも有利である。

【0023】本発明において、前記(A)としての有機金属塩系化合物として、例えば、トリクロロベンゼンスルホン酸カリウム、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム等の有機スルホン酸金属塩、芳香族スルホンイミド金属塩、あるいはスチレン系重合体、ポリフェニレンエーテル等の芳香族基含有重合体の芳香環に、スルホン酸金属塩、硫酸金属塩、リン酸金属塩、ホウ酸金属塩が結合した、ポリスチレンスルホン酸アルカリ金属塩等の有機金属塩系化合物である。このような有機金属塩系化合物は、特に重合体としてポリカーボネートの場合には、燃焼時に脱炭酸反応を促進して難燃性を向上させる。更にポリスチレンスルホン酸アルカリ金属塩では、自らスルホン酸金属塩が燃焼時に架橋点となり炭化被膜形成に大きく寄与する。

【0024】本発明における(B)は、芳香族基を有する、リン原子と窒素原子が二重結合で結ばれた構造を有する化合物であれば特に制限はなく、例えば環状フォスファゼンまたは直鎖状フォスファゼンが挙げられる。フォスファゼンの中でも、芳香族ポリカーボネートとの相溶性の観点から、置換基としてフェニル基、クレジル基、キシリル基、ビスフェニル基等の芳香

族基を含有するものが好ましい。具体的には、フェノキシプロポキシフオスファゼン、フェノキシメトキシフオスファゼン、ジフェノキシフオスファゼン、フェノキシアミノフオスファゼン、フェノキシフルオロアルキルフオスファゼン等であり、これらのフオスファゼン化合物はクロロフオスファゼンをアルコール類またはフェノール類で置換することにより製造される。

【0025】本発明の複合難燃剤中の(A)と(B)の量は、(A)が1~99重量%が好ましく、更に好ましくは10~90重量%、最も好ましくは30~70重量%である。本発明において(C)として使用される重合体は、ゴム状重合体、熱可塑性樹脂、または熱硬化性樹脂等であるが、特にその中でも熱可塑性樹脂が好ましい。上記重合体の一つのゴム状重合体は、ガラス転移温度(T_g)が -30°C 以下であることが好ましく、 -30°C を越えると耐衝撃性が低下する傾向にある。

【0026】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソpreneゴム、クロロpreneゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体ゴム(EPDM)、エチレン-オクテン共重合体ゴム等の架橋ゴムまたは非架橋ゴム、並びに上記ゴム成分を含有する熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

【0027】上記熱可塑性エラストマーの中でも、特にスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましく、芳香族ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロック共重合体、または上記共役ジエン単位部分が部分的に水素添加されたブロック共重合体であり、特に熱安定性の観点から、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーが更に好ましい。本発明において(C)重合体の中でも最も好ましい熱可塑性樹脂は、たとえば、ポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。特に熱可塑性重合体としてポリフェニレンエーテル系、ポリスチレン系、ポリカーボネート系の熱可塑性樹脂が好ましい。

【0028】上記熱可塑性樹脂の一つの芳香族ポリカーボネートは、芳香族ホモポリカーボネートと芳香族コポリカーボネートより選ぶことができる。製造方法としては、2官能フェノール系化合物に苛性アルカリ及び溶剤の存在下でホスゲン吹き込むホスゲン法、あるいは、例えば、二官能フェノール系化合物と炭酸ジエチルとを触媒の存在下でエステル交換させるエステル交換法を挙げることができる。該芳香族ポリカーボネートは粘度平均分子量が1万~10万の範囲が好適である。ここで、上記2官能フェノール系化合物は、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロピルフェニル)プロパン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-フェニル-1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等であり、特に2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]が好ましい。本発明において、2官能フェノール系化合物は、単独で用いてもよいし、あるいはそれらを併用してもよい。

【0029】前記(C)中の熱可塑性樹脂の一つのスチレン系樹脂は、ゴム変性スチレン系樹脂及び/またはゴム非変性スチレン系樹脂であり、特にゴム変性スチレン系樹脂単独またはゴム変性スチレン系樹脂とゴム非変性スチレン系樹脂からなることが好ましく、本発明の難燃剤と相溶もしくは均一分散し得るものであれば特に制限はない。また、ゴム変性スチレン系重合体は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、乳化重合、懸濁重合等の重合方法により得られる。

【0030】前記(C)中の熱可塑性樹脂のもう一つのポリフェニレンエーテルは、主鎖に芳香環を有し、それらがエーテル結合で結合されたポリマーであり、具体的にはポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体等であり、中でもポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)が好ましい。本発明において、(C)として最も好ましい重合体は芳香族ポリカーボネートを主体に、スチレン系樹脂またはスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリフェニレンエーテル等を配合した樹脂である。

【0031】本発明の複合難燃剤の配合量は、(C)100重量部に対して、0.01~100重量部が好ましく、更に好ましくは0.1~50重量部、最も好ましくは1~20重量部である。本発明の複合難燃剤を(C)に添加する場合には、必要に応じて(D)難燃助剤として、(A)(B)以外の難燃剤を配合することができる。例えば、ハロゲン系、リン系、窒素系、チャー形成剤から選ばれる一種以上を配合することができる。

【0032】前記(D)としてのハロゲン系難燃剤は、ハロゲン化ビスフェノール、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル等が挙げられ、好ましくはデカブロムジフェニルオキシサイド、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールAのオリゴマー、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ポリフェニレンオキシサイド、ポリジブロムフェニレンオキシサイド、デカブロムジフェニルオキシサイドビスフェノール縮合物、含ハロゲンリン酸エステル及びフッ素系樹脂等である。前記(D)の中のリン系難燃剤としては、有機リン化合物、赤リン、無機系リン酸塩等が挙げられる。

【0033】上記有機リン化合物の例としては、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等である。より具体的には、トリフェニルフォスフェート、メチルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジエチルジフォスフェート、メチルネオペンチルフォスフェート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスフェート、フェニルピロカテコールフォスフェート、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェートである。ここで、特に有機リン化合物として、芳香族系リン酸エステル単量体、芳香族系リン酸エステル縮合体が好ましい。

【0034】前記(D)において、リン系難燃剤の一つの赤リンは、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれた金属水酸化物の被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれた金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれた金属水酸化物の被膜の上に熱硬化性樹脂の被膜で二重に被覆処理されたものなどである。

【0035】前記(D)において、リン系難燃剤の一つの無機系リン酸塩は、ポリリン酸アンモニウムが代表的である。前記(D)としての窒素系難燃剤は、トリアジン系、フオスファゼン、ジアゾ系、トリアゾール系、テトラゾール系化合物等が代表的である。上記トリアジン系化合物の具体例としては、メラミン、メラム、メレム、メロン(600°C 以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物)、メラミンシアヌレート、リン酸メラミン、サクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン、メラミン樹脂、BTレジン等を挙げることができるが、低揮発性の観点から特にメラミンシアヌレートが好ましい。

【0036】窒素系難燃剤としてのテトラゾール系化合物は、5-フェニルテトラゾール、5, 5'-ビステトラゾール2アンモニウム塩、5, 5'-ビステトラゾール2アミノグアニジン塩、5, 5'-ビステトラゾール2アミノグアニジン塩、アゾビステトラゾール2アミノグアニジン塩等である。前記(D)としての繊維状難燃剤は、火種の滴下防止のために用いられる難燃剤であり、添加時もしくは加工時に繊維状となる。その具体例として、アラミド繊維、ポリアクリロニトリル繊維、フッ素系樹脂等が上げられる。

【0037】上記アラミド繊維は、平均直径が1~500 μm で平均繊維長が0.1~10mmであることが好ましく、イソフタルアミド、またはポリパラフェニレンテレフタルアミドをアミド系極性溶媒または硫酸に溶解し、湿式または乾式法で溶液紡糸す

ることにより製造することができる。前記繊維状難燃剤としてのポリアクリロニトリル繊維は、平均直径が1～500 μ mで平均繊維長が0.1～10mmであることが好ましく、ジメチルホルムアミド等の溶媒に重合体を溶解し、400℃の空気流中に乾式紡糸する乾式紡糸、または硝酸等の溶媒に重合体を溶解し水中に湿式紡糸する湿式紡糸法により製造される。

【0038】前記繊維状難燃剤としてのフッ素系樹脂は、樹脂中にフッ素原子を含有する樹脂である。その具体例として、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を挙げることができる。また、必要に応じて上記含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーとを併用してもよい。前記(D)としてのチャー形成剤としてのノボラック樹脂は、フェノールとアルデヒド類を硫酸または塩酸のような酸触媒の存在下で縮合して得られるフェノールノボラック樹脂である。

【0039】本発明における前記(D)の添加量は、(C)重合体100重量部に対して、0.001～100重量部が好ましく、更に好ましくは1～50重量部、最も好ましくは、3～20重量部、極めて好ましくは、5～15重量部である。本発明の複合難燃剤を含む重合体組成物は、例えば上記の各成分を、市販の単軸押出機や二軸押出機などで熔融混練することによって得られるが、望まれるならば、組成物に上記以外の熱安定剤、滑剤、充填剤、ガラス繊維等の補強剤、染料や顔料等の着色剤等を添加することもできる。このようにして得られた組成物は、難燃性、機械的特性、熔融押出安定性(品質安定性)のバランス特性が優れている。

【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。尚、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機を用いて行なった。

(1)難燃性UL-94に準拠したVB(Vertical Burning)法により、自己消火性の評価を行った。(1/16インチ厚み試験片)

(2)アイゾット衝撃強度AS記載のTM-D256に準拠した方法で測定した。(23℃、Vノッチ付き1/8インチ厚み試験片：単位J/m)

(3)押出安定性(品質の安定性)

熔融押出機を用い、樹脂組成物を10時間連続熔融押出しを行い、1時間毎に得られた組成物のアイゾット衝撃強度を測定し、その平均強度に対する変化率(%)から連続生産性(品質の安定性)を評価した。

【0041】実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

(イ)金属含有化合物(1)ポリオルガノシロキサン公知の技術、例えば『シリコンハンドブック』[日刊工業新聞社伊藤邦雄編集(1990)]の第17章シリコン製造法に従って、異なったJIS-K2410規定の動粘度(25℃)を有する、異なった構造、モル%の異なったフェニル基置換のシリコンを得た。

(2)水酸化マグネシウム(MOH)

協和化学工業(株)製、商品名 キスマ(MOHと称する)

【0042】(3)有機スルホン酸金属塩(KSS)

UCB日本(株)製、ジフェニルスルフォン-3-スルフォン酸カリウム(KSSと称する)

(4)有機スルホン酸金属塩(FS)

大日本インキ化学工業(株)製、パーフルオロブタンスルフォン酸カリウム(FSと称する)

(ロ)フォスファゼン化合物(FZと称する)

公知の製造法(特開平11-181429号公報記載)に従って、各種フォスファゼンを製造した。

【0043】(ハ)重合体(1)芳香族ポリカーボネート住友ダウ(株)製[ビスフェノールA型 商品名 カリバー13(PCと称する)]

(2)ゴム変性ポリスチレン(HIPS)

旭化成工業(株)製[ポリブタジエン/ポリスチレン(10/90:重量比)商品名 スタイロン(HIPSと称する)]

(3)ABS樹脂(ABS)

旭化成工業(株)製[アクリロニトリル/ポリブタジエン/スチレン(24/20/56:重量比)商品名 スタイラックABS(ABSと称する)]

【0044】(4)スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(SEBS)旭化成工業(株)製[商品名 タフテック(SEBSと称する)]

(5)無水マレイン酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(m-SEBS)

旭化成工業(株)製[商品名 タフテック(m-SEBSと称する)]

(6)スチレン-ブタジエン共重合体(SB)

旭化成工業(株)製[商品名 タフレン(SBと称する)]

(7)エポキシ変性スチレン-ブタジエン共重合体(ESB)

ダイセル化学工業(株)製[商品名 エポフレンド(ESBと称する)]

【0045】(8)ポリフェニレンエーテル(PPE)

旭化成工業(株)製[商品名 ザイロン(PPEと称する)]

(9)ポリプロピレン(PP)

日本ポリケム(株)製(PPと称する)

(10)エチレン-オクテン共重合体(EO)

デュポンダウエラストマー製[商品名 エンゲージ(EOと称する)]

(11)EO-PP架橋体(TPV)

EO/PP=50/50(重量比)に有機過酸化物とジビニルベンゼンを用いて二軸押出機で動的に架橋された熱可塑性ポリプロピレンを用いた。(TPVと称する)

【0046】(12)ポリブチレンテレフタレート(PBT)

東レ(株)製(PBTと称する)

(13)エポキシ樹脂(EP)

旭チバ(株)製 熱可塑性非ハロゲン樹脂グレード(EPと称する)

(14)ポリアミド6(PA6)

東レ(株)製(PA6と称する)

(ニ)難燃助剤(1)ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)

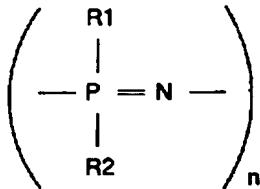
ダイキン工業(株)製、(PTFEと称する)

【0047】実施例1～38、比較例1～6ヘンシェルミキサーで、表1～4((A)、(B)、(D)の量は重量部である。)記載の組成物を混合し、引き続き二軸押出機(40mm ϕ 、L/D=47)を用いて、250℃の温度条件で10時間連続熔融押出を行った。スクリュウとしては2条スクリュウを用いた。ここで、(B)成分として、次の化5式で表される単位を含有するフォスファゼン化合物を用いた。但し、R1、R2は表中の置換基であり、nは数平均重合度を表す。

【0048】

【化5】

化5



【0049】このようにして得られた組成物から以下の条件でシリンダー設定温度250℃、金型温度60℃にて射出成形により成形体を作製し、評価を行った。その結果を表1～4に記した。表1～4によると、(A)と(B)からなる複合難燃剤を用いることにより、難燃性、機械的特性だけでなく、溶融押出安定性(品質安定性)が優れていることが分かる。また、(A)の中でもD単位/T単位を有する分岐または架橋シリコーン樹脂よりもD単位のシリコーンオイル、とりわけ芳香族基を含有する直鎖シリコーンは卓越した難燃性、機械的強度、押出安定性(品質安定性)を付与することが分かる。

【0050】

【表1】

表1

| | 実施例 | | | 比較例 | | | | 実施例 | | | | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-----|--------|-----|-----|-------|-------|-------|-----|-------|-------|
| | 1 | 2 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | | |
| (A) ポリシロキサン樹脂 | | | 2 | | | | 0 | | | | | | | | |
| D単位/T単位 (モル比) | | | 100/0 | | | | — | | | 100/0 | | | | 50/50 | |
| 712/75 | | | 25/75 | | | | — | | | 0/100 | 50/50 | 100/0 | | 50/50 | 100/0 |
| 動粘度 (センチストークス) | | | 500 | | | | — | | | 480 | 500 | 490 | 510 | 500 | 490 |
| (B) FZ酸 | | | 3 | | | 0 | 3 | | | | | | | | |
| R1 | 712/75 | 712/75 | 712/75 | 712/75 | 712/75 | — | 712/75 | | | | | | | フェノキシ | |
| R2 | 712/75 | 712/75 | 712/75 | 712/75 | 712/75 | — | 712/75 | | | | | | | フェノキシ | |
| n | | | 3 | | | — | 3 | | | | | | | 3 | |
| 構造 | | | 直鎖 | | 環状 | — | 環状 | | | | | | | 環状 | |
| (C) PC 100樹脂部 | | | | | | | 100 | | | | | | | | |
| 5性 | ○ | ○ | × | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ソット衝撃強度 (J/m) | 100 | 120 | 30 | 30 | 15 | 120 | 30 | 100 | 100 | 130 | 120 | 100 | 80 | 100 | 100 |
| 安定性:712/75の变化率(%) | 7 | 5 | 50 | 50 | 78 | 31 | 48 | 6 | 3 | 2 | 8 | 9 | 8 | | |

難燃性: ○ 20秒未満内に自己消火
 ○ 20～40秒以内に自己消火
 △ 40秒を超えて自己消火
 × 全焼

【0051】
【表2】

表 2

| 実施例 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|--|-----------------------|--|--------------------|--|--------------------|--|---------------------|--|---------------------|--|-------------------|--|--------------------|--|-------------------|--|-------------------|--|------------|--|
| 9 | | 10 | | 11 | | 12 | | 13 | | 14 | | 15 | | 16 | | 17 | | 18 | | | |
| 組成物 | | (A-1) ポリブレン/シリコン/炭素 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | D単位/T単位 (モル比) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | フエノキシ (モル比) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 動粘度 (センチストークス) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 重量比 | | (A-2) KSS量 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | (B) FZ量 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | フエノキシ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | フエノキシ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 構造 | | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| (C) PC100重量部 | | PC/ m-SEBS 98/2 | | PC/ TPV 98/2 | | PC/ ABS 98/2 | | PC/ HIPS 98/2 | | PC/ SEBS 98/2 | | PC/ SB 98/2 | | PC/ ESB 98/2 | | PC/ PP 98/2 | | PC/ BO 98/2 | | PPE 100 | |
| | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | |
| | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | |
| | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | |
| | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | |
| (D) PTFE量 | | 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 離脱性 | | 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| アイソット衝撃強度 (J/m) | | 150 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 150 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 150 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 150 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 150 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 押出安定性: 押出率の低下率 (%) | | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

表 3

| 実施例 | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-------|-----|------|-----|-----|-----|-------------------|-----|-----|-----|--|
| | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | |
| (A) より軽なり/より重なり | 3 | | | | | | | | | | |
| D単位/T単位 (t比) | 100/0 | | | | | | | | | | |
| フェニル/メタ (t比) | 25/75 | | | | | | | | | | |
| 動粘度 (センチストークス) | 510 | | | | | | | | | | |
| (B) FZ量 | 2 | | | | | | | | | | |
| R1 | フェノキシ | | | | | | | | | | |
| R2 | フェノキシ | | | | | | | | | | |
| n | 3 | | | | | | | | | | |
| 樹脂 | 現状 | | | | | | | | | | |
| (C) PC100重感部 | HIPS | ABS | SEBS | SB | EP | PPE | PPE/HIPS 50/50 | PP | PBT | PA6 | |
| 難燃性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| アイゾット衝撃強度 (J/m) | 120 | 140 | 170 | 180 | 110 | 100 | 160 | 100 | 100 | 100 | |
| 押出安定性:70℃の硬化率 (%) | 4 | 5 | 5 | 8 | 4 | 7 | 5 | 4 | 5 | 8 | |

難燃性: ○ 20秒未満内に自己消火
 ○ 20~40秒以内に自己消火
 △ 40秒を越えて自己消火
 × 全焼

【0053】
 【表4】

表 4

| 組 成 物 | 実施例 | | | | 比較例 | | 実施例 | | | | | | |
|--------------------|-----|-------|-----|-------|-----|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-------|--|
| | 29 | 30 | 31 | 32 | 5 | 6 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | |
| (A-1) ポリカーボネート樹脂 | 0 | 3 | 0 | 3 | | 0 | | | 3 | | | | |
| D単位/T単位 (モル比) | — | 100/0 | — | 100/0 | — | — | | | 100/0 | | | | |
| フェニル/イソ (モル比) | — | 25/75 | — | 25/75 | — | — | | | 25/75 | | | | |
| 動粘度 (センチポイズ) | — | 490 | — | 480 | — | — | | | 500 | | | | |
| (A-2) MOH量 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | | | 0 | FS | 0.5 | | |
| (B) FZ量 | | 2 | | | 0 | | 1 | | | | | | |
| R1 | | フェノキシ | | | — | | フェノキシ | | フェノキシ | | フェノキシ | | |
| R2 | | フェノキシ | | | — | | フェノキシ | | メトキシ | | 74/26 | 11/89 | |
| n | | 3 | | | — | | 3 | | 10 | 3 | 10 | 3 | |
| 構造 | | 構造 | | | — | | 構造 | | | | | | |
| (C) PC100重量部 | | PP | TPV | | PP | TPV | P.C. | | | | | | |
| 難燃性 | ○ | ◎ | ○ | ◎ | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ | |
| アイソット衝撃強度 (J/m) | 80 | 100 | 180 | 200 | 30 | 55 | 110 | 120 | 95 | 100 | 105 | 90 | |
| 押出安定性: Tゲートの硬化率(%) | 8 | 5 | 7 | 4 | 38 | 49 | 6 | 4 | 8 | 6 | 7 | 9 | |

難燃性: ◎ 20秒未満内に自己消火
○ 20～40秒以内に自己消火

【0054】

【発明の効果】本発明は、卓越した難燃性、流動性、機械的特性、及び溶融押出安定性(品質安定性)の付与を可能にした複合難燃剤に関するものである。本発明の複合難燃剤を用いて得られた難燃材料は、VTR、分電盤、テレビ、オーディオプレーヤー、コンデンサ、家庭用コンセント、ラジカセ、ビデオカセット、ビデオディスクプレイヤー、エアコンディショナー、加湿機、電気温風機械等の家電用ハウジング、シャーシまたは部品、CD-ROMのメインフレーム(メカシャーシ)、プリンター、ファックス、PPC、CRT、ワープロ複写機、電子式金銭登録機、オフィスコンピューターシステム、フロッピーディスクドライブ、キーボード、タイプ、ECR、電卓、トナーカートリッジ、電話等のOA機器ハウジング、シャーシまたは部品、コネクタ、コイルボビン、スイッチ、リレー、リレーソケット、LED、バリコン、ACアダプター、FBT高圧ボビン、FBTケース、IFTコイルボビン、ジャック、ボリウムシャフト、モーター部品等の電子・電気材料、そして、インスツルメントパネル、ラジエーターグリル、クラスター、スピーカーグリル、ルーバー、コンソールボックス、デフロスターガーニッシュ、オーナメント、ヒューズボックス、リレーケース、コネクタシフトテブ等の自動車材料等に好適であり、これら産業界に果たす役割は大きい。